

10/535331  
PCT/JP03/14650  
18.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-333629  
[ST. 10/C]: [JP2002-333629]

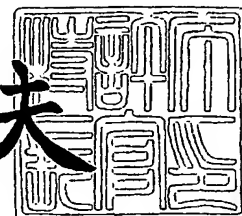
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社アイシーティー  
インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2001P0471  
【提出日】 平成14年11月18日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B01D 53/00  
【発明の名称】 排ガス浄化用触媒および排ガスの浄化方法  
【請求項の数】 7

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 松元 武史  
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 小林 孝夫  
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 中根 卓司  
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 宇野 高弘  
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 堀内 真

## 【特許出願人】

【識別番号】 593024380

【氏名又は名称】 株式会社アイシーティー

## 【特許出願人】

【識別番号】 395016659

【氏名又は名称】 インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド

【国籍】 アメリカ合衆国

## 【代理人】

【識別番号】 100072349

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒および排ガスの浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅と、ZSM-5と、 $\beta$ 型ゼオライトとを含む触媒成分を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトの質量比率が、1:0.1～1:5であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 前記ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～100/1、かつ、電子顕微鏡で観察した平均結晶子径が0.05 $\mu\text{m}$ 以下、および0.4～0.5 $\mu\text{m}$ の少なくとも一方の範囲であり、 $\beta$ 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～50/1の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】 前記銅が、前記ZSM-5および $\beta$ 型ゼオライトの少なくとも一方に担持されてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項5】 前記ゼオライトが70～300g、前記銅が酸化物の状態で3～30gの割合で耐火性三次元構造体（1リットル当り）に担持されてなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】 前記触媒成分に対し、さらにリン、セリウム及びホウ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種が添加されてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】 ディーゼルエンジンからの排ガスを請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒を用いて処理することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガスを浄化する触媒、特に内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒及びその浄化方法に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、一般に、活性アルミナに Pt, Pd, Rh などの貴金属成分を担持したものが使用されている。この触媒は、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) および窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を同時に除去できることから、三元触媒と称されている。

**【0003】**

しかしながら、この触媒は理論空燃比 (A/F) 近傍の条件下で有効に働き、ディーゼルエンジンの排気ガスのような酸素過剰、例えばリーン条件下では、NO<sub>x</sub> の除去が不十分であるという問題点がある。

**【0004】**

このようなリーン条件下で、NO<sub>x</sub> を除去する試みとしてアンモニアなどの還元剤を添加する方法が提案されているが、移動発生源である自動車に用いるのは実用的ではなかった。

**【0005】**

NO<sub>x</sub> を浄化する別の方法としては、では、1層目に銅をゼオライトにイオン交換してコージェライトに担持し、さらに2層目にH型ゼオライト担持した触媒が提案されている (例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、この触媒は高温排ガスによる触媒の熱劣化などの問題点がある。

**【0006】**

また、耐久性の問題点を解決する触媒として、耐久性を向上させるために、H型ゼオライトに銅とカルシウムを担持させた触媒が提案されている (例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、この触媒は低温でのNO<sub>x</sub> 浄化性能が低いなどの問題点がある。

**【0007】****【特許文献1】**

特開平4-267951号公報

**【特許文献2】**

特開平7-144134号公報

**【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、ディーゼル内燃機関などの内燃機関からの排気ガスを浄化する、排温の低い温度域からでも窒素酸化物を減少し、同時に高温の熱負荷でも比較的劣化を抑え、従来の触媒と比較して改良された触媒及びその触媒を用いた排ガスの浄化方法を提供することにある。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の問題点について鋭意検討した結果、銅とゼオライト、特に特定の結晶子径を有するゼオライトを用いることにより、低温 $\text{NO}_x$ 浄化能が向上し、高温耐久性も向上することを見出した。さらに、リンなどのその他の触媒成分を加えることにより、上記性能がさらに改善されることを見出した。

**【0010】**

すなわち、本発明は、銅（触媒としては主に酸化物として存在する）と、ZSM-5と、 $\beta$ 型ゼオライトとを含む触媒成分を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒、に関する。

**【0011】**

また、本発明は、上記触媒を用いてディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する方法、に関する。

**【0012】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

**【0013】**

本発明の触媒はZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトの二種類のゼオライトで構成されていることを特徴とする。特に、ZSM-5は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が20～100/1、かつ、電子顕微鏡で観察した平均結晶子径（結晶の大きさ）が $0.05\mu\text{m}$ 以下（零は除く）、および $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$ の少なくとも一方の範囲であり、さらに $\beta$ 型ゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が20～50/1であることが好ましい。これらの範囲のものを用いることにより、排ガスの温度が低い場合（ $350^\circ\text{C}\sim$ ）にも窒素酸化物の低減に優れ、かつ、耐久性に

優れた触媒を提供できる。また、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとは1:0.1~1:5の質量比で混合されることが好ましい。この範囲でゼオライトを混合することにより、前記触媒の活性をより高めることができる。

#### 【0014】

前記銅は、前記ZSM-5または $\beta$ 型ゼオライトのいずれか一方、あるいは前記ZSM-5及び $\beta$ 型ゼオライトの双方に担持されていることが好ましい。ここで、銅をゼオライトに担持するとは、銅をイオン交換によってゼオライトに担持すること、および銅を酸化物としてゼオライトに付着させること意味する。銅をゼオライトに直接担持することにより、各成分を分散させて用いるよりも触媒活性を高めることが可能である。

#### 【0015】

前記銅、ZSM-5及び $\beta$ 型ゼオライトを含む触媒成分は、そのまま成型して触媒とすることも可能であるが、耐火性三次元構造体に被覆して用いることが、エンジンなどの内燃機関からの排気ガスを浄化する際に圧力損失が少ないことから好ましい。ここで、耐火性三次元構造体としては、通常、セラミックハニカム担体と称される公知の担体を挙げることができ、特に、コーージェライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーージェライト質のものが好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものも挙げることができる。

#### 【0016】

触媒成分の担持量は、耐火性三次元構造体1リットル当たり、銅が酸化物の状態で3~30g、好ましくは3~10g、ゼオライト（ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとの合計）が70~300g、好ましくは70~100gの範囲含まれることが望ましい。銅の担持量が3g未満であると、活性種の量が十分でなくてNO<sub>x</sub>浄化性能などが低下するという問題が生じ、逆に30gを越える場合には、担持するゼオライト表面に余り出る酸化銅が過剰となって酸化反応を促進し、NO<sub>x</sub>浄化性能を低下させるなどの悪影響が生ずることから、好ましくない。



## 【0017】

さらに、前記触媒成分に対し、リン、セリウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種（「その他の触媒成分」と称する）が添加されていることが好ましい。その他の触媒成分を添加することにより、耐久性が優れている。さらに、その他の触媒成分の添加量は、酸化銅1質量部に対し、前記リンが酸化物換算で0.2～0.6質量部、好ましくは0.2～0.4質量部の範囲、前記セリウムが酸化物換算で1～3質量部、好ましくは1.0～2.0質量部の範囲、前記ホウ素が酸化物換算で0.1～2.0質量部、好ましくは0.1～1.0質量部の範囲、リンとセリウムとホウ素の二種以上が酸化物換算で0.1～3質量部、好ましくは0.1～2.0質量部の範囲含まれることが望ましい。添加量を上記の如く規定することにより、その他の触媒成分の添加効果をより高められるからである。その他の触媒成分のなかでも、ホウ素が耐久性、さらにはフレッシュにおける低温でのNO<sub>x</sub>活性が優れる観点から好ましい。

## 【0018】

本発明の触媒は次の方法で調製することができる。

## 【0019】

最初に、銅をゼオライトに担持する。担持方法としては、浸漬法、含浸法等の公知の方法を採用することができる。銅としては、可溶性の塩、例えば、酢酸銅、硝酸銅、硫酸銅を挙げることができる。例えば、所定量の酢酸銅を水に溶解させた後、所定量のZSM-5およびβ型ゼオライトを投入して十分に混合する。その後、例えば100～150℃で10～20時間の間乾燥する。さらに、例えば空気中において400～800℃で1～3時間焼成する。得られた銅担持ゼオライトは、そのまま、或いは必要により粉碎して、次の工程で用いる。

## 【0020】

次に、得られた焼成粉体を、シリカゾルなどのバインダーを含有する水溶液中に投入し、ボールミルなどを用いて湿式粉碎し、スラリー化する。シリカゾルの添加量は焼成粉体である触媒成分を担体に付着させることができれば特に制限されることはないが、通常、固形分として、銅1質量部に対し、3～10質量部の範囲が好ましい。3質量部未満では、担持後の触媒成分の剥離が問題となり、逆

に 1 0 質量部を越えると、被覆層中での銅及びゼオライトの割合が減少するため、十分な  $\text{NO}_x$  浄化性能が得られない恐れがあり、好ましくない。

#### 【0 0 2 1】

さらに、ハニカム担体に上記スラリーを浸漬などの公知の方法で塗布する。塗布後、例えば 1 0 0 ~ 1 5 0 °C で 1 0 分 ~ 1 時間乾燥し、さらに必要により、例えば、空気中において 4 0 0 ~ 8 0 0 °C で 1 ~ 3 時間焼成する。

#### 【0 0 2 2】

また、その他の触媒成分は、予め銅を含有する水溶液中に投入し、銅と同時にその他の触媒成分を担持し、あるいは銅を第一層としてゼオライトに担持した後、その他の触媒成分を必要によりシリカゾルなどのバインダーとともに第一層の上に、第二層として担持する方法を挙げることができる。その他の触媒成分としては分散担持される観点から可溶性の塩が好ましい。可溶性の塩としては、例えば、リンとしてはオルトリン酸、リン酸二水素アンモニウムなど、セリウムとしては酢酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウムなど、ホウ素としてはホウ酸アンモニウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸セリウム、ホウ酸などを挙げることができる。また、ホウ素に関しては、可溶性でなくても効果が認められる。非可溶性の塩としては、酸化ホウ素などの酸化物を例示できる。

#### 【0 0 2 3】

このようにして得られた触媒は、排ガスの浄化に効果を示すが、酸素を多く含む排ガスの浄化に有効である。ここで、酸素を多く含むとは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素などの可燃性物質を完全に酸化して水と二酸化炭素に転化するのに必要な酸素量よりも過剰の酸素が含まれる状態を意味する。特にディーゼルエンジンからの窒素酸化物を含む排ガスの浄化に効果的である。特に、A/F で表して、2 0 以上においても浄化性能を発揮できる。触媒の取り付け位置は、床下位置が望ましい。排ガス中に炭化水素などの還元剤が少ない場合には  $\text{NO}_x$  が十分に還元されないので、炭化水素源を添加する必要があるが、ディーゼルエンジンの燃料である軽油を排ガス中に添加することが好ましい。軽油を触媒の上流側で排ガス中に添加する方法は、排ガス中に滴下する方法、排ガス中に噴霧する方法など公知の方法を採用することができる。その際、 $\text{NO}_x$  を十分に還

元するとともに、添加した軽油が未処理の有害成分として排出されないように、排ガス中の炭化水素と窒素酸化物のモル比（炭化水素／窒素酸化物）を、通常、0.5～30、好ましくは1～20の範囲とすることが望ましい。

#### 【0024】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。また、本発明は、実施例により限定されるものではない。

#### 【0025】

##### （排ガス浄化性能の試験方法）

内燃機関として過給直噴式ディーゼルエンジン（4気筒、2800cc）を用い、内燃機関の燃料として硫黄含有量が0.05質量%の軽油を用いる。

#### 【0026】

最初に、排ガス浄化用触媒を、上記ディーゼルエンジンに接続された排ガス管内に取り付け、エンジン回転数2500rpm前負荷、排ガス浄化用触媒の上流側端部の温度（以下、触媒入口温度と称する）700℃の条件下で、100時間、排ガスを流通させた。

#### 【0027】

次に、トルクを設定して、エンジン回転数2000rpm、触媒入口温度350℃となるように排ガスを流通させた。なお、NO<sub>x</sub>の還元剤となる軽油を、排ガス中のHC／NO<sub>x</sub>比が5となるように、排ガス浄化用触媒より上流側の位置で排ガス管に注入した。

#### 【0028】

触媒入口温度が350℃で十分安定した後、軽油が添加される前の排ガス中のNO<sub>x</sub>、炭化水素、一酸化炭素、SO<sub>2</sub>の濃度（モル）を連続式ガス分析計で測定した。すなわち、NO<sub>x</sub>は化学発光分析計（CLD）で、炭化水素は水素炎イオン化学分析計（FID）で、一酸化炭素およびSO<sub>2</sub>は非分散形赤外線分析計（NDIR）で、それぞれ測定した。その結果、軽油が添加される前の排ガスの組成は、NO<sub>x</sub>470ppm、炭化水素160ppm、一酸化炭素200ppm、

SO<sub>2</sub> 10 ppmであった。

【0029】

このようにして得られた各成分の、軽油が添加される前の含有量と、各成分が触媒と接触した後の含有量とを元にして、各成分の浄化率（転化率）、すなわちNO<sub>x</sub>浄化率、SO<sub>2</sub>転化率を求めた。

【0030】

さらに、触媒入口温度400℃、450℃、550℃においても、同様にNO<sub>x</sub>の含有量を測定し、各成分の浄化率（転化率）を求めた。

【0031】

（実施例1）

BET表面積が350 m<sup>2</sup>/g、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が30のZSM-5 118.8 gと、BET表面積が680 m<sup>2</sup>/g、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が25のβ型ゼオライト45.3 gとを、硝酸銅33.8 gを含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、120℃で一晩乾燥し、さらに500℃で1時間焼成し、触媒成分を分散担持した銅／ゼオライト粉末を得た。

【0032】

次に、得られた粉体を、シリカゾル196.4 gを含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を14時間行った。

【0033】

得られたスラリーに、コージェライト製オープンフロータイプのハニカム担体を浸漬した。上記ハニカム担体は、直径53 mm×長さ126 mmの円筒状であり、横断面1平方インチ当たり約400個のガス流通セルを有していた。

【0034】

続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体について余分なスラリーを除去した後、ブローによる横置き乾燥を行い、次いで500℃で1時間焼成した。これにより、排ガス浄化用触媒を得た。

【0035】

得られた触媒には、ZSM-5とβ型ゼオライトとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が10質量部、β型ゼオライトが3.6質量部であった。ゼ

オライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0036】

得られた触媒について、上記の試験方法で排ガス浄化性能をエンジン評価した。すなわち、触媒入口温度 350℃、400℃、450℃および 500℃において、NO<sub>x</sub> の浄化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0037】

(実施例 2)

ZSM-5 (実施例 1 と同じ) 118.8 g、 $\beta$  型ゼオライト (実施例 1 と同じ) 45.3 g、硝酸銅 33.8 g とシリカゾル 196.4 g を用いて実施例 1 と同様にしてスラリーを調製し、2 段コートして触媒を調製した。

#### 【0038】

得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、190 g であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0039】

得られた触媒について、実施例 1 と同様にして NO<sub>x</sub> の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0040】

(実施例 3)

ZSM-5 (実施例 1 と同じ) 114.8 g、 $\beta$  型ゼオライト (実施例 1 と同じ) 43.7 g、硝酸銅 53.7 g とシリカゾル 189.6 g を用いて実施例 1 と同様にしてスラリーを調製し、2 段コートして触媒を調製した。

#### 【0041】

得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 6.1 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 2.2 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、190 g であった。担持量を表 1 に示す。

## 【0042】

得られた触媒について、実施例1と同様にして $\text{NO}_x$ の転化率を測定した。これらの結果を表2及び3に示す。

## 【0043】

(実施例4)

BET表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が70のZSM-5 120.7 g、 $\beta$ 型ゼオライト(実施例1と同じ) 45.3 g、硝酸銅33.8 gとシリカゾル196.4 gを用いて実施例1と同様にしてスラリーを調製し、コートして触媒を調製した。

## 【0044】

得られた触媒には、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が10質量部、 $\beta$ 型ゼオライトが3.6質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体1リットルに対し、95 gであった。担持量を表1に示す。

## 【0045】

得られた触媒について、実施例1と同様にして $\text{NO}_x$ の転化率を測定した。これらの結果を表2及び3に示す。

## 【0046】

(実施例5)

ZSM-5(実施例1と同じ) 118.0 g、 $\beta$ 型ゼオライト(実施例1と同じ) 45.0 g、硝酸銅33.6 gを用い、実施例1と同様にして、触媒成分を分散担持した銅/ゼオライト粉末を得た。

## 【0047】

得られた粉体を、シリカゾル195.0 gとリン酸二水素アンモニウム2.3 gを含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を14時間行った。

## 【0048】

得られた触媒には、ZSM-5と $\beta$ 型ゼオライトとリンとの比率は、酸化銅1質量部に対し、ZSM-5が10質量部、 $\beta$ 型ゼオライトが3.6質量部、リン

が 0.13 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0049】

得られた触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{NO}_x$  の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0050】

(実施例 6)

ZSM-5 (実施例 1 と同じ) 118.8 g、 $\beta$  型ゼオライト (実施例 1 と同じ) 45.3 g、硝酸銅 33.8 g を用い、実施例 1 と同様にして、触媒成分を分散担持した銅／ゼオライト粉末を得た。

#### 【0051】

得られた粉体を、シリカゾル 115.2 g とセリアゾル 231.2 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

#### 【0052】

得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとセリウムとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部、セリウムが 1.4 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0053】

得られた触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{NO}_x$  の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0054】

(実施例 7)

ZSM-5 (実施例 4 と同じ) 120.7 g、 $\beta$  型ゼオライト (実施例 1 と同じ) 45.3 g、硝酸銅 33.8 g とホウ酸アンモニウム 4.4 g を用い、実施例 1 と同様にして、触媒成分を分散担持した銅／(ゼオライト＋ホウ素) 粉末を得た。

#### 【0055】

得られた粉体を、シリカゾル 115.2 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

#### 【0056】

得られた触媒には、ZSM-5 と  $\beta$  型ゼオライトとセリウムとの比率は、酸化銅 1 質量部に対し、ZSM-5 が 10 質量部、 $\beta$  型ゼオライトが 3.6 質量部、ホウ素が 0.13 質量部であった。ゼオライトトータルでは、担体 1 リットルに対し、95 g であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0057】

得られた触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{NO}_x$  の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0058】

(比較例 1)

H 型 ZSM-5 500 g に水を加えて攪拌しながら、水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 42.6 g を加えて、よく混合した後、乾燥した。

#### 【0059】

得られた粉体を、0.1 M の酢酸銅水溶液中に加えて、攪拌して分散させた後、ろ過、乾燥して、500℃で 1 時間焼成した。

#### 【0060】

得られた触媒粉末 360 g を、シリカゾル（固形分 20 質量%）200 g および水 400 g とともにボールミルで湿式粉碎を 4 時間行って、スラリーを得た。このスラリーにハニカム担体（実施例 1 と同じ）を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体を引上げ、余分なスラリーは圧縮空気を用いて除去した。余分なスラリーを除去したハニカム担体を横置きして空気をブローしながら乾燥し、その後、500℃で 1 時間焼成して、排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0061】

得られた触媒には、Ca に換算して（吸着水を除いた状態でのゼオライトを基準として）0.34 質量%、Cu の含有量は（吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として）3.8 質量%であった。担持量を表 1 に示す。

#### 【0062】



得られた触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{NO}_x$  の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0063】

(比較例 2)

ゼオライト 200 g、シリカゾル 100 g、および純水とを攪拌しながら混合し、スラリーを調整した。

#### 【0064】

次に、得られたスラリーに、ハニカム担体（実施例 1 と同じ）を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体を引上げ、余分なスラリーは圧縮空気を用いて除去した。余分なスラリーを除去したハニカム担体を横置きして空気をブローしながら乾燥し、その後、500℃で1時間焼成して、排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0065】

焼成したハニカム担体を、酢酸銅 44.0 g を溶解した水溶液にアンモニア水を添加し、pH を 11 に調整した溶液に浸漬し、銅をイオン交換して担持した後、乾燥し、500℃で1時間焼成した。

#### 【0066】

さらに、H型ゼオライト 200 g とシリカゾル 100 g とを攪拌しながら混合して、スラリーを調整した。このスラリーに、銅を担持した触媒を浸漬して第 2 層として被覆した後、乾燥、500℃で1時間焼成して、完成触媒を得た。

#### 【0067】

得られた触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{NO}_x$  の転化率を測定した。これらの結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0068】

【表1】

表1

	CuO	ZSM-5				ゼオライト	$\beta$ ゼオライト	その他
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ 平均結晶子径 $0.05\mu\text{m}<$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 平均結晶子径 $0.4\mu\text{m}$	プロトン型			
実施例1	7			70			25	
実施例2	14			140			50	
実施例3	23			140			50	
実施例4	7		70				25	
実施例5	7			70			25	P : 0.9
実施例6	7			70			25	Ce : 10
実施例7	7		70				25	B : 0.9
比較例1	5 (1層目)				60 (2層目)	120 (1層目)		
比較例2	7.5				155.5			Ca : 0.5

単位: g/リットル触媒

【0069】

【表 2】

表 2 (フレッシュ)

	NO <sub>x</sub> 浄化活性 (%)			
	500℃	450℃	400℃	350℃
実施例 1	38	41	39	26
実施例 2	39	41	42	29
実施例 3	43	42	40	33
実施例 4	49	48	48	26
実施例 5	36	38	37	25
実施例 6	36	39	38	25
実施例 7	39	37	35	30
比較例 1	24	24	18	9
比較例 2	27	26	14	7

【0070】

【表 3】

表 3 (耐久後)

	NO <sub>x</sub> 浄化活性 (%)			
	500℃	450℃	400℃	350℃
実施例 1	37	39	39	15
実施例 2	37	39	42	20
実施例 3	41	40	38	26
実施例 4	44	42	38	12
実施例 5	35	37	37	23
実施例 6	34	37	38	23
実施例 7	44	43	40	29
比較例 1	10	11	7	4
比較例 2	24	22	9	5

【0071】

【発明の効果】

本発明の触媒によれば、低温の排気ガスからでも窒素酸化物を低減でき、さらに高温の熱負荷に対しても耐久性を示す。

【 0 0 7 2 】

また、本発明の排ガス浄化方法によれば、前記触媒を用いてディーゼルエンジンからの排ガスを処理することができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 低温域からでも窒素酸化物を減少し、高温の熱負荷に対しても耐久性を示す排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 銅と、ZSM-5と、 $\beta$ 型ゼオライトとを含む触媒成分を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【選択図】

なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 3 6 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 3 0 2 4 3 8 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年    2 月    4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社アイシーティー

特願 2002-333629

出願人履歴情報

識別番号

[395016659]

1. 変更年月日

1995年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国 07660 ニュージャージー州 リッジフ  
イールドパーク、チャレンジャー ロード 65

氏 名

インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコー  
ポレイテッド

2. 変更年月日

2002年 8月 23日

[変更理由]

住所変更

住 所

アメリカ合衆国, ミシガン州 48326, オーバーン ヒル  
ズ, コマーシャル ドライブ 2347

氏 名

インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコー  
ポレイテッド